

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08176488 A**(43) Date of publication of application: **09.07.96**

(51) Int. Cl

C09D 11/16**C09D 11/00****C09D 11/00**(21) Application number: **06340971**(22) Date of filing: **26.12.94**(71) Applicant: **MORI SADAYOSHI**(72) Inventor: **SAKAI KAZUO
UEDA TSUTOMU****(54) WATER-BASE INK COMPOSITION****(57) Abstract:**

PURPOSE: To improve the water resistance, light fastness, and dispersion stability by incorporating at least a pigment, an aq. medium, and a dispersant of a copolymer of an N-vinylpyrrolidone (or a deriv. thereof) with an alkene compd.

CONSTITUTION: 1 to 10wt %; based on the ink compsn,

pigment is mixed with 10 to 120 pts.wt, based on 100 pts.wt. pigment, dispersant of a high-mol. wt. copolymer compd. of N-vinylpyrrolidone (or a deriv. thereof) with an alkene compd. and 0 to 100 pts.wt., based on 100 pts.wt. water, hydrophilic solvent as an aq. solvent, and the mixture is stirred, dispersed, and centrifuged to remove coarse particles to prepare a water-base ink.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-176488

(43)公開日 平成8年(1996)7月9日

(51)Int.Cl.⁶

C 0 9 D 11/16
11/00

識別記号

P U C
P S Z
P T C

府内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 書面 (全6頁)

(21)出願番号 特願平6-340971

(22)出願日 平成6年(1994)12月26日

(71)出願人 591120594

森 穎良

兵庫県川西市小花2丁目23-2 富士色素
株式会社内

(72)発明者 坂井 和夫

兵庫県川西市小花2丁目23番2号 富士色
素株式会社内

(72)発明者 上田 勉

兵庫県川西市小花2丁目23番2号 富士色
素株式会社内

(54)【発明の名称】 水性インキ組成物

(57)【要約】

【目的】 着色剤として顔料を使用しあつ分散安定性に
優れた水性インキ組成物を製造すること。

【構成】 本発明は、例えば着色剤として顔料、溶媒と
して水、アルコール、分散剤としてビニルピロリドンと
アルケン化合物の共重合体等を含有してなる水性インキ
組成物を提供するものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも顔料、分散剤、水性媒体を含み、分散剤がN-ビニルピロリドンあるいはその誘導体とアルケン化合物を共重合して得られた高分子化合物であることと特徴とする水性インキ組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、水性インキ組成物に関するもので、インクジェットプリンター、筆記具、スタンプ、リボン等に使用される水性インキに関するものである。

[0002]

【従来の技術】一般的にプリンターや筆記具に使用される水性インキの着色成分としては、耐光性や耐水性の面から考えると、水系溶媒に溶解して使用する染料よりも不溶性の微粒子として使用する顔料を用いることが有利であることが知られている。

【0003】この様な、耐光性や耐水性に優れている顔料を水性インキの着色剤として使用する場合には顔料粒子を微粒子状に分散して安定化しなければ顔料の分散不良や凝集が起こり、インキとして使用する場合に着色力の低下、細孔での目詰まり、ケーキングや増粘による保存安定性の悪化等インキ適性の欠如として表れる。

【0004】またこの分散安定化のために添加される分散剤により、表面張力の変化や粘度の上昇等の変化が起こり滲みによる画像品質の低下や増粘による用途適性の悪化につながる原因となる。

【0005】特にジェットプリンターの用途においては、分散剤の再溶解性が重要となりこれが良くないと途中で印刷を休止した後もう一度再開したときにインキ中の分散剤がノズルで固まつたまま再溶解せずに詰まりを起こしてしまうこともあり、吐出異常の原因となることが指摘されている。

【0006】顔料を使用する場合、粒径が細かくなるほど顔料間の凝集する力は強いので、分散剤自身の顔料分散安定化性能も、顔料を非常に細かく分散して長期に渡り安定性を保つ様な高性能なものが求められている。

[0007]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は前に述べた従来の欠点を解決することにあり、耐光性や耐水性が染料に比べて優れている顔料を着色剤として使用する場合において、インキとしての諸特性を悪化させずに長期間の分散安定性を保つことのできる分散剤を使用して優れた水性インキを提供することである。

[0008]

【課題を解決するための手段】本発明の水性インキ組成物は少なくともN-ビニルピロリドンあるいはその誘導体とアルケン化合物を共重合して得られた高分子化合物、顔料、水性媒体からより構成されるものである。

〔0009〕 N-ビニルピロリドン誘導体としては、N-

—ビニルピロリドン、N—ビニル—5—メチルピロリドン、N—ビニル—5—エチルピロリドン、N—ビニル—5、5—ジメチルピロリドン、N—ビニル—5、5—ジエチルピロリドン、N—ビニル—5—メチル—5—エチルピロリドンが特に好ましく、アルケン化合物については、炭素数2から6までのものが好ましく、特に1—ブテン、1—ペンテンが好ましい。

【0010】このような高分子化合物は特にその分子量によって規定されるものではないが1000から10000の範囲の分子量を有するものが水性インキとして粘度等の性質、記録画像の品質等から好ましいものである。

【0011】本発明で使用するこの高分子化合物は、N-ビニルピロリドン由来の側鎖による親水性で水性液媒体への溶解性を持ち、主鎖及びアルケン化合物由来の側鎖により疏水性を持って顔料表面の疎水性部分に吸着する。このことにより高分子化合物は分散剤として機能するわけである。

【0012】使用される顔料としては、カーボンブラック、フタロシアニン系、スレン系、アゾ系、キナクリドン系、ジオキサン系、アンスラキノン系、インジゴ系、チオインジゴ系、アゾメチレン系、ペリレン、ペリノン系、イソインドリノン系、酸化チタン系、その他の金属酸化物系等が挙げられる。

【0013】また、水性媒体に使われる溶媒としては水、あるいは水と親水性有機溶媒の混合物を使用することができます。この親水性有機溶媒としてはエタノール、ノルマルプロパノール、イソプロパノール、ノルマルブタノール、セカンダリーブタノール、シクロヘキサン...

30 ル等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、乳酸エチル、エチレンカルボナート等のエステル類、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N、N-ジメチルエタノールアミン、アミノエチルエタノールアミン等のアルカノールアミン類、ホルムアミド、N-ジメチルホルムアミド、N-ヒドロキシメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、ジオキサン等のエーテル類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコ

40 一類、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等のグリコルエーテル類、2-ピロリドン、N-ビニルピロリドン、 β -ヒドロキシエチルピロリドン、N-メチルピロリドン等の含窒素環状化合物類等が挙げられる。

【0014】上記の高分子化合物、顔料、水性媒体は、
50 互いの親和性や顔料の分散安定性および粘度等所望の特

性を満足し得る様に選択して使用されるものである。

【0015】本発明の水性インキ組成物において使用する顔料の使用割合は、被記録体に充分な着色濃度を与える濃度であればいずれの濃度でも良いが一般的にはインキ組成物中で1から10重量%を占める割合が好ましい。

【0016】高分子化合物の水性インキ組成物における使用量は、顔料の種類や鉛柄によって異なり水性インキ組成物の粘度に与える影響によっても一概に規定し得るものではないが顔料100重量部に対して大体10から120重量部の割合で使用するのが好ましい。

【0017】水性媒体には水と親水性溶媒が使用されるが、この親水性溶媒には水100重量部に対して0から100重量部の割合で使用するのが好ましい。更に本発

カーボンブラック
(プリンテック75 デグッサ製)

N-ビニルピロリドン、1-ブテン共重合体
(分子量約8000)

水

上記成分を混合しペイントシェーカーにて分散処理を行いカーボンブラック分散液を得た。このカーボンブラック

グリセリン
2-ビロリドン
水

を加え混合攪拌した後これを遠心分離にかけ粗大粒子を取り除き顔料濃度4.0%、粘度6.7cp(25°C)

フタロシアニングリーン
(ビナモングリーン6Y-FW ICI製)
N-ビニルピロリドン、1-ブテン共重合体
(分子量約8000)

水

上記成分を混合しペイントシェーカーにて分散処理を行いフタロシアニングリーン分散液を得た。このフタロシ

酸ソーダ
2-ビロリドン
水

を加え混合攪拌した後これを遠心分離にかけ粗大粒子を取り除き顔料濃度4.0%、粘度5.5cp(25°C)

キナクリドンレッド
(ファストゲンスーパーMゼンタRE 大日本インキ化学製)
N-ビニル-5-エチルピロリドン
1-ブテン共重合体(分子量約8000)

水

上記成分を混合しペイントシェーカーにて分散処理を行いキナクリドンレッド分散液を得た。このキナクリドン

ジエチレングリコール
グリセリン
リエチレングリコールモノブチルエーテル
水

を加え混合攪拌した後これを遠心分離にかけ粗大粒子を

* 明ではその他公知の添加剤を必要に応じて添加することができる。

【0018】本発明の水性インキ組成物は上記の構成成分及び配合からなり、その製造方法は各種の方法が採用できる。例えば上記の各種成分を配合し、これをホモミキサー、ボールミル、サンドグラインダー、スピードライミル、ロールミル等の從来公知の分散機により顔料を混合分散した後、濃度や粒度その他の物性値を調整し濾過や遠心分離等で粗大粒子を除去しインキを得ること

10 ができる。

【0019】以下、本発明について実施例を挙げて説明する。尚、文中にて部とあるのは、特に断りのない限り重量基準である。

* 【0020】(実施例1)

10.0部

10.0部

30.0部

20※ク分散液に

※

25.0部

25.0部

150.0部

★のインクジェットプリンター用インキを得た。

★ 【0021】(実施例2)

10.0部

6.0部

34.0部

★アニングリーン分散液に

★

20.0部

30.0部

150.0部

◆のインクジェットプリンター用インキを得た。

◆ 【0022】(実施例3)

10.0部

8.0部

32.0部

* レッド分散液に

*

10.0部

20.0部

20.0部

150.0部

50 取り除き顔料濃度4.0%、粘度7.5cp(25°C)

のインクジェットプリンター用インキを得た。

イソインドリノンエロー

(イルガジンエロー-2 RLT チバ製)

N-ビニルピロリドン、1-ブテン共重合体
(分子量約1万)

水

上記成分を混合しペイントシェーカーにて分散処理を行
いイソインドリノンエロー分散液を得た。このイソイン

2-ピロリドン

テトラプロピレングリコールモノメチルエーテル

水

を加え混合攪拌した後これを遠心分離にかけ粗大粒子を
取り除き顔料濃度4.0%，粘度5.8cp(25°C)
のインクジェットプリンター用インキを得た。

【0024】(比較例1)実施例1の共重合体に代えて
ポリビニルアルコール(分子量約2万)を配合したこと
以外は実施例1と同様にして黒色のインクジェットプリ
ンター用インキを得た。

【0025】(比較例2)実施例2の共重合体に代えて
ポリビニルアルコール(分子量約2万)を配合したこと
以外は実施例2と同様にして緑色のインクジェットプリ
ンター用インキを得た。

【0026】(比較例3)実施例3の共重合体に代えて
ポリビニルアルコール(分子量約2万)を配合したこと
以外は実施例3と同様にして赤色のインクジェットプリ

* * 【0023】(実施例4)

10.0部

5.0部

35.0部

※ドリノンエロー分散液に

※

35.0部

15.0部

150.0部

★ンター用インキを得た。

【0027】(比較例4)実施例4の共重合体に代えて
ポリビニルアルコール(分子量約2万)を配合したこと
以外は実施例4と同様にして黄色のインクジェットプリ
ンター用インキを得た。

【0028】(実施例5)これらの実施例1~4および
比較例1~4の各インキをインキカートリッジ(ヒュー
レット・パッカード社製、ノズル径50μm)に充填

20 し、インキが吐出することを確認した後、室温で所定の
時間放置して、インキが正常に吐出するかどうかを調べ
た。更に、ノズルがインキ乾燥により固化した時ノズル
部を蒸留水に15分浸しノズルの水をふき取り、再度吐
出の可否を調べた。

★ 【0029】

実施1 実施2 実施3 実施4 比較1 比較2 比較3 比較4

初期吐出 ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ △

30分放置 ○ ○ ○ ○ × × × ×

再吐出 ○ ○ ○ ○ △ × △ ×

○: 良好 △: 印字に乱れ有り ×: 印字不能

【0030】(実施例6)

フタロシアニンブルー 10.0部

(リオノールブルーFG-7330 東洋インキ製)

N-ビニル-5-メチルピロリドン 8.0部

1-ブテン共重合体(分子量7000)

ジエチレングリコール 25.0部

尿素 7.0部

水 49.8部

プロクセルGXL(防腐剤、ICI製) 0.2部

上記配合にて混合しボールミル中で分散処理を行った

★用インキを得た。

後、遠心分離にて粗大粒子を除去して青色のサインペン

★ 【0031】(実施例7)

不溶性アゾレッド 10.0部

(フジファストレッド1010 富士色素製)

N-ビニルピロリドン、1-ブテン共重合体 6.0部

(分子量8000)

2-ピロリドン 25.0部

ジエチレングリコール 9.0部

水 49.8部

プロクセルGXL (防腐剤, ICI製)

0.2部

上記配合にて混合しボールミル中で分散処理を行った

* 用インキを得た。

後、遠心分離にて粗大粒子を除去して赤色のサインペン

* 【0032】(実施例8)

フタロシアニングリーン

10.0部

(ファストゲングリーンS 大日本インキ製)

N-ビニル-5,5-ジメチルピロリドン

5.0部

1-ブテン共重合体 (分子量12000)

ジエチレングリコール

23.0部

グリセリン

5.0部

尿素

7.0部

水

49.8部

プロクセルGXL (防腐剤, ICI製)

0.2部

上記配合にて混合しボールミル中で分散処理を行った

※ 【0035】(比較例7) 実施例8の共重合体に代えて
スチレン-マレイン酸 (分子量約1万) を配合したこと
以外は実施例8と同様にして緑色のサインペン用インキ
を得た。

【0033】(比較例5) 実施例6の共重合体に代えて

【0036】(実施例9) 実施例6~8および比較例5
~7の筆記用インキをポリエステル製吸収体、ポリア
セタール押出成形ペン先 (0.58mmΦ) を有するブ
ラスチックのサインペンに充填し、充填直後の筆記試
験、50°Cでの恒温槽放置試験、キャップオフ試験を行
ったところ下記の結果を得た。

スチレン-マレイン酸 (分子量約1万) を配合したこと

以外は実施例6と同様にして青色のサインペン用インキ

を得た。

【0034】(比較例6) 実施例7の共重合体に代えて

20 ラスチックのサインペンに充填し、充填直後の筆記試
験、50°Cでの恒温槽放置試験、キャップオフ試験を行
ったところ下記の結果を得た。

スチレン-マレイン酸 (分子量約1万) を配合したこと

以外は実施例7と同様にして赤色のサインペン用インキ

を得た。

実施例6

比較例5

充填直後の筆記試験

問題無し

筆記速度が上がると途切れる

恒温槽放置試験

6か月間筆記可能

6週間で筆記不可能

キャップオフ試験

72時間筆記可能

6時間で筆記不可能

【0038】

30

実施例7

比較例6

充填直後の筆記試験

問題無し

筆記速度が上がると途切れる

恒温槽放置試験

6か月間筆記可能

6週間で筆記不可能

キャップオフ試験

72時間筆記可能

6時間で筆記不可能

【0039】

実施例8

比較例7

充填直後の筆記試験

問題無し

筆記速度が上がると途切れる

恒温槽放置試験

6か月間筆記可能

6週間で筆記不可能

キャップオフ試験

72時間筆記可能

6時間で筆記不可能

【0040】(実施例10)

カーボンブラック

8.0部

(モナーク880 キャボット製)

N-ビニルピロリドン, 1-ベンテン共重合体
(分子量約1万)

8.0部

エチレングリコール

26.0部

ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル

0.1部

水

57.7部

| | |
|---------------------------|------------------|
| プロクセルGXL (防腐剤, ICI製) | 0.2部 |
| 上記配合にて混合しボールミル中で分散処理を行った | * 用インキを得た。 |
| 後、遠心分離にて粗大粒子を除去して黒色のボールペン | * 【0041】 (実施例11) |
| ジオキサンバイオレット | 10.0部 |
| (クロモタルバイオレットB チバ製) | |
| N-ビニルピロリドン, 1-ブテン共重合体 | 5.0部 |
| (分子量約8000) | |
| ジェチレングリコール | 20.0部 |
| 2-ピロリドン | 5.0部 |
| 水 | 59.8部 |
| プロクセルGXL (防腐剤, ICI製) | 0.2部 |

上記配合にて混合しボールミル中で分散処理を行った

* 用インキを得た。

後、遠心分離にて粗大粒子を除去して紫色のボールペン

* 【0042】 (実施例12)

| | |
|-------------------------|-------|
| 不溶性アソレット | 15.0部 |
| (フジファストレッド7R3300 富士色素製) | |
| N-ビニル-5-エチルピロリドン | 20.0部 |
| 1-ブテン共重合体 (分子量約8000) | |
| エチレングリコール | 20.0部 |
| プロピレングリコール | 5.0部 |
| 水 | 39.8部 |
| プロクセルGXL (防腐剤, ICI製) | 0.2部 |

上記配合にて混合しボールミル中で分散処理を行った

* インキを得た。

後、遠心分離にて粗大粒子を除去して赤色のボールペン
用インキを得た。

【0043】 (比較例8) 実施例10の共重合体に代え
てポリビニルピロリドン (分子量約3万) を配合したこ
と以外は実施例10と同様にして黒色のボールペン用イン
キを得た。

【0044】 (比較例9) 実施例11の共重合体に代え
てポリビニルピロリドン (分子量約3万) を配合したこ
と以外は実施例11と同様にして紫色のボールペン用イン
キを得た。

* 【0047】

【0045】 (比較例10) 実施例12の共重合体に代
えてポリビニルピロリドン (分子量約3万) を配合した
こと以外は実施例12と同様にして紫色のボールペン用
インキを得た。

【0046】 (実施例13) 実施例10~12および比
較例8~10で得られたボールペン用インキをボール径
0.4mmのボールペンに充填し筆記性および経時安
定性について試験を行い次の様な結果を得た。

30 ★ 【0047】

実施例10 比較例11 実施例12 比較例8 実施例9 比較例10

| | | | | | | |
|----------|------|-----|------|-----|------|-----|
| 初期筆記性 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 |
| 50°C×1か月 | | | | | | |
| 筆記性 | 良好 | かすれ | 良好 | かすれ | 良好 | かすれ |
| 粘度 | 変化せず | ゲル化 | 変化せず | 増粘 | 変化せず | 増粘 |
| 沈殿物 | 無し | 無し | 無し | 有り | 無し | 有り |

【0048】 本発明は方法および製品について各種の変
化および変性手段を取ることが出来る。上述した各種の
実施例は本発明の内容を更に明確にする為のものであつ
て、本発明を制限する為のものではない。

【発明の効果】 以上のように本発明によれば、耐水性、

耐光性に優れ、かつ分散安定性に優れた水性インキ組成
物を得る事ができる。該水性インキ組成物を利用すれば
安定性に優れた筆記具、スタンプ、インクジェット用プ
リンター、リボン等に使用されるインキを簡単に得る事
ができる。